

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



JA 0040760

APR 1978

37505A/21

A41 E13

TEIJ 28.09.76

A(1-B3, 1-C1) E(6-D3, 6-D13, 7-D2, 7-D3).

156

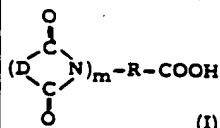
TEIJIN KK

\*J5 3040-760

28.09.76-JA-115365 (13.04.78) C07d-2c, 45

Unsatd. imido-ester(s) used to mfr. polyesterimide resins - prepd. by reacting unsatd. imido-carboxylic acid with polyol

New process for producing unsatd. imidoesters comprises (1) reacting  $\geq 1$  species (cpd. A) of unsatd. imidocarboxylic acids of formula (I) and/or their esters with  $\geq 1$  species of



polyols (B), or alternatively (2) reacting cpd. (A) and polyols (B) with  $\geq 1$  species of polycarboxylic acids and/or their ester-forming derivs. (C) (where R = (m+1)-valent organic residue; D = divalent organic residue contg. ethylene type C-C double bond; m is  $\geq 1$ ).

The unsatd. imidoesters are solidified by radical reaction of Michael addn. to polyamines to yield heat-resisting polyester imide resins, which are used as mouldings, enamel varnish, films, impregnant varnish or adhesives.

In (I), D includes  ,  ,  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ,  $\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$  and  $-\text{CCl}=\text{CCl}-$ , and R can be explained by the

corresp. aminocarboxylic acids of formula  $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_p\text{-COOH}$  (where p = 1-20), or aminocarboxylic acids such as hexahydro-p-aminobenzoic acid, 4-aminomethyl-cyclohexanecarboxylic acid, etc. (B) includes aliphatic or alicyclic polyols, e.g. ethylene glycol, tetramethylene glycol, cyclohexanedimethylol, etc., or aromatic or heterocyclic polyols, e.g., hydroquinone, tri( $\beta$ -hydroxyethyl)isocyanurate, etc. (C) includes terephthalic acid, isophthalic acid, naphthalenedicarboxylic acid, etc. The reaction is carried out at 150-300°C under usual or decreased pressure in fusing state or in an inert solvent, e.g., PhMe, Ph(Me)<sub>2</sub>, PhCl, Ph(Cl)<sub>2</sub>, PhNO<sub>2</sub>, cresol, in the presence of Li, Na, K, Ca, Mg, Mn, Zn, Fe, Co, Ti, Sb, Sn, Pb, Ge, B or their cpds. (5pp52)



⑨日本国特許庁  
公開特許公報

⑩特許出願公開  
昭53—40760

⑪Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 07 D 209/48

識別記号

⑫日本分類  
16 E 33

庁内整理番号  
7009—44

⑬公開 昭和53年(1978)4月13日

発明の数 2  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭不飽和イミドエステル類の製造法

⑮特 願 昭51—115365  
⑯出 願 昭51(1976)9月28日  
⑰発 明 者 稲田博夫  
日野市旭ヶ丘2—33—14  
同 岩田薫

日野市多摩平3—18—4  
⑱発 明 者 吉田二司  
日野市多摩平3—5—18  
⑲出 願 人 帝人株式会社  
大阪市東区南本町1丁目11番地  
⑳代 理 人 弁理士 前田純博

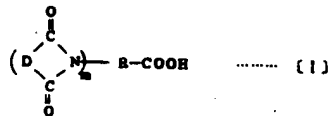
明 細 書

1. 発明の名称

不飽和イミドエステル類の製造法

2. 特許請求の範囲

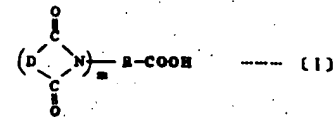
1. 一般式(1)



〔但し、式中Rは(m+1)個の有機基、Dはエチレン置換基—炭素二重結合を含む〕  
個の有機基、mは1以上の整数を示す。

で表わされる不飽和イミドカルボン酸及び／又はそのエステル、少なくとも1種の化合物(A)と、少なくとも1種のポリオール(B)とを反応せしめることを特徴とする不飽和イミドエステル類の製造法。

2. 一般式(1)



〔但し、式中Rは(m+1)個の有機基、Dはエチレン置換基—炭素二重結合を含む〕  
個の有機基、mは1以上の整数を示す。

で表わされる不飽和イミドカルボン酸及び／又はそのエステル、少なくとも1種の化合物(A)と、少なくとも1種のポリオール(B)とを反応せしめることを特徴とする不飽和イミドエステル類の製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は耐熱性熱硬化樹脂の原料として有用な不飽和イミドエステル類の製造法に係する。従来、不飽和基を有し、ラジカル硬化しうる樹脂としては、例えば不飽和ポリエステル、シアリールフタレート樹脂及びマレイミド系樹脂等が知られている。特にマレイミド系樹脂は一般

ビスマレイミド化合物をラジカル的に硬化させることにより得られ、耐熱性に優れた樹脂として電気、電子、機械その他の部品等の分野に成型品、化粧板、積層板、エナメルワニス、含浸ワニス等の形態でひろく使用されている。更に上記ビスマレイミド化合物は、これが単にラジカル的に硬化可能であるのみならずポリアミン類とのマイケル付加反応により架橋硬化することも可能であり、応用範囲の広い化合物である。かかるビスマレイミド化合物のうち特に主鎖にエステル結合を有するいわゆるイミドエステル化合物は上記硬化処理により可塑性の良好な耐熱性樹脂を与える原料として特に有用である。

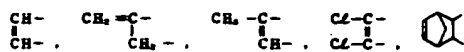
本発明者は、この種を本端にマレイミド基の如き不飽和イミド基を有するエステル類の改良された製造法を提供すべく鋭意研究の結果本発明に到達したものである。



即ち本発明は、

#### 1. 一般式〔I〕

で表わされる不飽和イミドカルボン酸及び／又はそのエステルの少くとも1種の化合物(A)と少くとも1種のポリオール(B)とを反応せしめることを特徴とする不飽和イミドエステル類の製造法〔以下発明(B)ともいう〕である。

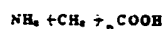
本発明(B)及び(B)において(A)成分と用いられる化合物は一般式〔I〕で表わされる不飽和イミドカルボン酸やそのエステルである。一般式〔I〕におけるDとしては、例えば



及び  があわれられ、特に  が

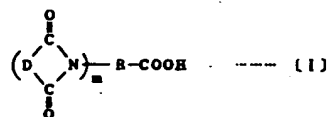
がよい。

一般式〔I〕におけるBとしては、これを便宜上対応するアミノカルボン酸の形で示すと



〔但し、pは1～20の整数〕

で示されるα-アミノカルボン酸、更にはヘキサヒドロ-β-アミノ安息香酸、γ-アミノ



〔但し、式中Rは(m+1)個の有機基、Dはエチレン型炭素-炭素二重結合を含む2個の有機基、mは1以上の整数を示す。〕  
で表わされる不飽和イミドカルボン酸及び／又はそのエステルの少くとも1種の化合物(A)と少くとも1種のポリオール(B)とを反応せしめることを特徴とする不飽和イミドエステル類の製造法〔以下発明(B)ともいう〕、及び

#### 2. 一般式〔I〕



〔但し、式中Rは(m+1)個の有機基、Dはエチレン型炭素-炭素二重結合を含む2個の有機基、mは1以上の整数を示す。〕

タルシクロヘキサンカルボン酸等の脂肪族あるいは脂環族のアミノカルボン酸；例えばα-アミノ安息香酸、β-アミノ安息香酸、γ-アミノ安息香酸、α-アミノ-β-カルボキシベンゾフェノン等の芳香族アミノカルボン酸等があげられる。

本発明(B)に用いられる(B)成分としては、一般式〔I〕で示されるイミドカルボン酸の他にそのエステルが好ましく使用される。該エステルとは炭素数1～4のアルキルエステル、あるいは不活性有機基で置換されていてもよい炭素数5～15のアリールエステルである。例えばメチルエステル、エチルエステル、イソプロピルエステル、n-プロピルエステル、sec-ブチルエステル、イソブチルエステル等のアルキルエステル；例えばフェニルエステル、トリールエステル、ナフチルエステル、キシリルエステル、クロルフェニルエステル、メトキシフェニルエステル等のアリールエステル等があげられる。

(B)成分として、これらのイミドカルボン酸及びそのエステルのうち、アリールエステルが

その反応性も高く、次に述べる組成成分あるいは組成成分との反応に關し而反応等を供をわな  
いので好ましい。殊にフェニルエステルが好ま  
しく用いられる。

本発明において組成成分として用いられるポリ  
オールとしては、例えばエチレングリコール、  
プロピレングリコール、トリメチレングリコー  
ル、テトラメチレングリコール、ペンタメチレ  
ングリコール、ネオペンタレングリコール、ヘ  
キサメチレングリコール、デカメチレングリコ  
ール、シクロヘキサングリメチロール、ジエチレ  
ングリコール、グリセリン、トリメチロールブ  
ロペン、ペンタエリスリトール等の脂肪族ある  
いは環状族のポリオール；例えばエービス  
(4-ヒドロキシフェニル)プロペン、1,1-  
ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサ  
ン、4-ヒドロキシノン等の芳香族ポリオール；例  
えばトリス(4-ヒドロキシエチル)イソシア  
ヌレート等の複素環含有ポリオール等を挙げる  
ことができる。

ベンゾフェノンテトラカルボン酸ジ無水物、ジ  
フェニルスルホンテトラカルボン酸ジ無水物、  
フタリルテトラカルボン酸ジ無水物、シクロペン  
タンテトラカルボン酸ジ無水物、1,4,5,8-ナ  
フタレンテトラカルボン酸ジ無水物、トリメリ  
フト酸無水物等の酸無水物を挙げることができ  
る。例、これらポリカルボン酸及びそのエステ  
ル形成性誘導体は本発明の例示にすぎず、例えば  
分子中にイミド結合、ヒダントイン結合、オキ  
サジアゾール結合、ペンフィニダゾール結合、  
ペンツオキサゾール結合、トリアゾール結合等  
を有するポリカルボン酸及びそのエステル形成  
性誘導体も同様に使用することができる。

本発明の方法及び反応の態様は次列する  
と次の如くになる。

- ① ①組成成分及び②組成成分、或いは①、②及び③の  
三成分を同時に加熱反応せしめる（本発明Ⅱ）  
或いは本発明Ⅲ。
- ② ②組成成分と③組成成分とを予め反応せしめ、次い  
て①組成成分を添加し反応せしめる（本発明Ⅳ）。

これらのポリオールはほんの例示であり、他  
にも例えば1,3-ジメチル-2,3-ビスヒドロ  
キシエチルヒダントインの如き分子中にヒダント  
イン結合を有するものやその他のイミド結合、  
オキサジアゾール結合、ペンフィニダゾール結  
合、ペンツオキサゾール結合、トリアゾール結  
合等を分子中に有するポリオールも同様に使用  
することができる。

本発明において組成成分として用いられるポリ  
カルボン酸としては、例えばテレフタル酸、  
イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフ  
エニルジカルボン酸、ベンゾフェノンジカルボ  
ン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ジフ  
エニルエーテルジカルボン酸、トリマレン酸、  
トリメリフト酸、シクロヘキサングリメチル  
セバチン酸、テラジピン酸等が挙げられる。本発  
明においては、ポリカルボン酸のエステル形成性  
誘導体も好ましく用いられる。かかる誘導体とし  
ては酸ハライド、アルキル或いはアリールエス  
テル、或いは例えばピロリリフト酸ジ無水物、

これらの反応は通常150-300℃で、常圧  
あるいは減圧下いずれかの成分を融解下あるいは  
不融性溶媒、例えばトルエン、キシレン、ク  
ロルベンゼン、ジクロルベンゼン、ニトロベン  
ゼン、クレゾール等の溶媒下に行なわれる。

反応に關しては、触媒が好ましく用いられ、  
例えばLi, Na, K, Ca, Mg, Mn, Zn, Fe, Co,  
Ti, Sb, Sn, Pb, Cu, B或いはこれらの化合物  
が用いられる。

本発明において、①組成成分としてイミドカルボ  
ン酸を用い、②組成成分としての反応性誘導体はアリ  
ールエステルに代ると劣る。しかし、その代  
にはジフェニルカーボネートの如きジアリール  
カーボネートをカルボン酸に対して1モル当り  
それ以上併用すると反応が促進されるので好ま  
しい。

本発明により得られる不飽和イミドエステル  
は用途の如くラジカル的に或いはポリアミン  
とのマイグレーションあるいはその他の手段により  
硬化せしめることにより耐熱性に優れたポリエ

エステルイミド系樹脂に転化できる。この樹脂は成製品、エナメルワニス、フィルム、含浸ワニス、接着剤等の有用な用途に広く用いることができる。

以下に実施例をあげる。なお例中の「部」はすべて「重量部」である。

#### 実施例 1

ジメチルテレフタレート 17.6 部、エチレンジグリコール 6.6 部、トリス(ノ-ヒドロキシエチル)イソシアレート 6.9 部、チタニウムテトラブトキシド 0.06 部を攪拌槽付反応器に仕込み、150~240℃に加熱し、反応によつて生成するメタノールを系外に留去せしめつつ反応せしめた。残液量のメタノールが留去してから反応物を攪拌槽付反応器に移し、250℃で30分加熱し、次に常圧下30分、次いで15分後に絶対圧約0.5mmHgとなる様にし、更に3分間反応せしめた。次にノ-マレイミド安息香酸フェニル 6.9 部を添加し反

フェニルメタン 2.4 部を添加し250℃で15分加熱すると転化し、耐熱性の優れた樹脂を与えることがわかった。

#### 実施例 2

攪拌槽付反応器にイソフタル酸ジフェニル 2.862 部、ノ-マレイミド安息香酸フェニル 11.72 部、エチレンジグリコール 6.2 部、ベンタエリスリトール 1.26 部、チタニウムテトラブトキシド 0.07 部を仕込み、250℃で常圧下30分、次いで系内を徐々に減圧とし、15分後に約0.5mmHgの絶対圧として更に15分反応せしめ、軟化点100~110℃の透明のイミドエステルを得た。この反応生成物10部に対し1.2部の4-ジアミノジフェニルエーテルを添加し、200℃で1時間加熱したところ耐熱性の優れた樹脂が得られた。

#### 実施例 3

ノ-マレイミド安息香酸 6.51 部、トリスヒ

特開 昭53-40760(4)

ドキシエチルイソシアレート 6.51 部、ジフェニルカーボネート 7.06 部、チタニウムテトラブトキシド 0.03 部、及びノ-クレゾール 1.00 部を攪拌槽付反応器に仕込み、250℃で常圧下30分、次いで15分後に絶対圧約0.5mmHgとなる様に減圧し、更に3分間反応せしめた。得られたイミドエステル化合物は軟化点95~100℃であり透明であつた。該イミドエステル化合物10部に対し4-ジアミノジフェニルメタン1.0部を混合し、200℃にて1時間加熱したところ反応物は転化し耐熱性の優れた樹脂が得られた。

#### 実施例 4

ジメチルテレフタレート 17.6 部、エチレンジグリコール 6.6 部、トリス(ノ-ヒドロキシエチル)ヒダントイン 2.16 部、酢酸亜鉛 0.01 部を攪拌槽付反応器に仕込み、250℃で常圧下30分、次いで15分後に絶対圧約0.5mmHgとなる様に減圧し、更に3分間反応せしめた。得られたイミドエステル化合物は軟化点80~90℃で透明であつた。このイミドエステル化合物10部に対し4-ジアミノジ

フェニルメタン 2.4 部を添加し250℃で15分加熱すると転化し、耐熱性の優れた樹脂を与えることがわかった。

#### 実施例 5

ジメチルテレフタレート 17.6 部、エチレンジグリコール 6.2 部、ネオペンタレンジグリコール 1.04 部、酢酸カルシウム 0.02 部を攪拌槽付反応器に仕込み、150~230℃に加熱し、残液量のメタノールが留去するまで反応せしめた。次に反応物を攪拌槽付反応器に移し、ノ-(2,6-エンドメタレン-1,2,2,6-テトラヒドロフタルイミド)安息香酸フェニル 2.3 部を添加し250℃で常圧下30分、次に系内を